

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **03-090555**

(43)Date of publication of application : **16.04.1991**

(51)Int.Cl. **C23C 8/10**

(21)Application number : **01-224793**

(71)Applicant : **SHOWA ELECTRIC WIRE & CABLE CO LTD**

(22)Date of filing : **31.08.1989**

(72)Inventor : **SAKAMOTO NAOSHI**

(54) METHOD FOR WHITENING TITANIUM OR TITANIUM ALLOY

(57)Abstract:

PURPOSE: To stably form a white film having a high strength and uniform color tone by forming a colored oxide film on the surface of a wire consisting of Ti or Ti alloy, then corroding the surface of the Ti metal surface under the film and further oxidizing the oxide film to an opaque white color and finally, impregnating a surface hardener into the white oxide film.

CONSTITUTION: The wire of the shape memory alloy consisting of the Ti or Ni-Ti system is energized in an oxidative atmosphere and is heated to, for example, 300 to 500°C to form the oxide film having the interference colors of gold & rarr; red purple & rarr; blue & rarr; golden, etc., on the surface by the film thickness thereof. The wire is then immersed into a liquid mixture composed of nitric acid, hydrofluoric acid and water to etch the underlying metal surface under the oxide film and to form fine ruggedness on the surface. The wire is in succession subjected to rinsing and drying and is again subjected to the electrooxidation until the oxide film shows the opaque white color. Finally, a transparent synthetic resin, such as 'Teflon(R)', epoxy or acryl system, is applied as a surface reinforcing material on the surface and is cured by baking, by which the film having the uniform white color tone is formed.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

⑫ 公開特許公報(A) 平3-90555

⑤ Int. Cl.⁵
C 23 C 8/10識別記号 庁内整理番号
7139-4K

④ 公開 平成3年(1991)4月16日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全3頁)

⑥ 発明の名称 チタンまたはチタン合金の白色化法

⑦ 特 願 平1-224793

⑧ 出 願 平1(1989)8月31日

⑨ 発 明 者 坂 本 直 志 神奈川県川崎市川崎区小田栄2丁目1番1号 昭和電線電
纜株式会社内

⑩ 出 願 人 昭和電線電纜株式会社 神奈川県川崎市川崎区小田栄2丁目1番1号

⑪ 代 理 人 弁理士 須山 佐一 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

チタンまたはチタン合金の白色化法

2. 特許請求の範囲

(1) (イ) チタンまたはチタン合金よりなる被
処理物の表面に酸化皮膜を生成する工程と、(ロ) 前記酸化皮膜下の被処理物表面を化学的に
腐蝕する工程と、(ハ) 次いで前記酸化皮膜が不透明な白色を有す
るまで酸化処理を施す工程と、(ニ) 白色酸化皮膜に透明な表面強化材を含浸さ
せる工程とからなることを特徴とするチタンまた
はチタン合金の白色化法。(2) 被処理物は、形状記憶合金特性を有する
Ni-Ti 合金よりなる線材である請求項1記載のチ
タンまたはチタン合金の白色化法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明はチタンまたはチタン合金(金属間化合
物を含む。)の白色化法に関する。

〔従来の技術〕

従来、チタンの着色法として陽極酸化法や熱酸
化法によるものが知られている。前者の方法は陽極酸化により、また後者の方法
は高温の酸素を含む雰囲気中で表面を酸化させる
ことにより被処理物表面に透明な酸化皮膜を形成
し、この皮膜の表面と下地金属表面との間で生ず
る多重反射により干渉色を生ぜしめるものである。上記の干渉色は皮膜が厚くなるに従って種々の
色調を呈するが、干渉色は特定の波長を強く反射
するため色調のスペクトル幅が狭く彩やかな単色
系の色調しか得られないという欠点がある。したがって、上記の方法では原理的に可視光の
波長域を平均に反射し、白色を呈する皮膜を形成
することは不可能である。白色に着色する方法として塗料、たとえば
TiO₂ を樹脂に混入したチタンホワイトを用いるこ
とも行われているが、平板状以外の線条体や異形
断面の凹凸を有する物体には採用できない。これ
は均一な厚みの皮膜を形成することが困難である

上、色ムラを生じ易いことと塗膜の強度が小さいなどの理由による。さらには塗装の際のロスが多く経済的に不利であるという難点も有する。

〔発明が解決しようとする課題〕

本発明は上記の難点を解決するためになされたもので、塗装によることなくチタンまたはチタン合金よりなる板状体以外の、たとえば線条体等に対しても皮膜の強度が大きく、かつ均一な色調と厚みを有する白色皮膜を形成することのできる新たな方法を提供することをその目的とする。

〔課題を解決するための手段〕

上記目的を達成するために本発明のチタンまたはチタン合金の白色化法は、

(イ) チタンまたはチタン合金よりなる被処理物の表面に酸化皮膜を生成する工程と、

(ロ) 前記酸化皮膜下の被処理物表面を化学的に腐蝕する工程と、

(ハ) 次いで前記酸化皮膜が不透明な白色を有するまで酸化処理を施す工程と、

(ニ) 白色酸化皮膜に透明な表面強化材を含浸さ

せる工程とからなるものである。

本発明における酸化皮膜の生成は、酸素を含む雰囲気中で通電加熱するか、あるいは高温の酸素雰囲気中に保持することにより行われる。この場合、圧力は特に限定されず高圧、大気圧、低圧のいずれも可能であり、チタンまたはチタン合金は高温で活性であるため300～500℃に加熱すると選択的に容易に酸化され、透明な酸化皮膜が生成される。この酸化皮膜はその膜厚に応じて

金色→赤紫色→青色→金色

の干渉色を順次呈する。

このようにして生成された酸化皮膜下の下地金属を化学的に腐蝕する。たとえば上記の酸化皮膜を数百分程度(紫～青～空色)生成させ、弗酸、硝酸および水の混合液に浸漬することにより皮膜下の下地金属表面がエッチングされ、反射率が低下するとともに下地金属表面に微小な凹凸が形成され、干渉色が淡くなり遂には淡灰青色を呈する。ここで水洗乾燥後、再度、上記の酸化皮膜が不透明な白色を呈するまで酸化させる。

この酸化工程も上述と同様の方法で行われ、白色を呈する状態において酸化物の微細粒子を極めて薄く(1μm以下程度)付着した状態と同様の状態が得られる。

上記の白色皮膜の耐摩耗性や耐汚染性を強化するために透明な表面強化材が含まれる。

この表面強化材としてはテフロンやエポキシ、アクリル系の合成樹脂を用いることができる。

なお本発明においては、酸化皮膜生成→化学的腐蝕の工程を必要に応じて繰返してもよい。

〔作用〕

本発明においては、酸化皮膜生成後の化学的処理において、皮膜のピンホール等の欠陥部を通して下地金属表面がエッチングされ、再度の酸化処理により酸化皮膜の下に新たな酸化皮膜が成長する。この時、初めに生成した皮膜が薄い場合には2つの皮膜は強固に一体化するが、厚い場合(数百分程度)には2つの皮膜は一体化せず最外層の皮膜はスポンジ状あるいは鱗片状に変化し、微細な酸化物、すなわち白色のTiO₂が均一に固着し

て表面を覆う状態を呈する。

上記のTiO₂はチタンホワイトとして白色顔料の原料として知られた物質であり、本発明はこのようにして得られた白色表面層を表面強化材により固着して白色化するものである。

〔実施例〕

以下、本発明の一実施例について説明する。

0.5mm×0.5mmの矩形断面を有する長さ40mmの形状記憶特性を有するNi-Ti合金(50Ni-50Ti at%)線を酸化性雰囲気中でAC 25V×2分間通電加熱し、金色の干渉色を有する酸化皮膜を生成させた。

次いで硝酸40%、弗酸10%、水50%(vol%)の混合液に室温で8分間浸漬し、表面が淡青色を呈する状態にエッチングを施した。

このエッチング後、さらにAC 30V×1.5分間の通電加熱および上記と同一組成の混合液に7分間浸漬し表面色を淡青色から薄灰青色に変化させた。

この後、AC 33V×4分間の通電加熱により白色表面に変化させた後、耐熱弗素樹脂(フラインケ

ミカル・ジャパン社製；ファイン耐熱TFEコート）をコーティングし、185 ～ 250 ℃の低温で数十分間焼付け硬化させて密着強度の良好な白色線材を製造した。

〔発明の効果〕

以上述べたように本発明によれば、塗装による白色化法の欠点を除去することができる。

すなわち、（イ）線状体や異形断面を有する被処理物に対して適用できる。（ロ）均一な色調と厚さを有する皮膜を被処理表面に生成させることができる。（ハ）密着強度の大きな皮膜の生成が可能である上、（ニ）経済的に有利な塗装法では達成することのできない白色化が可能である。

本発明の方法は、たとえば歯列矯正用の形状記憶特性を有するNi-Ti合金に応用できる。

出願人 昭和電線電纜株式会社

代理人 弁理士 須 山 佐 一

（ほか1名）